

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 1 月 5 日 (05.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/001210 A1

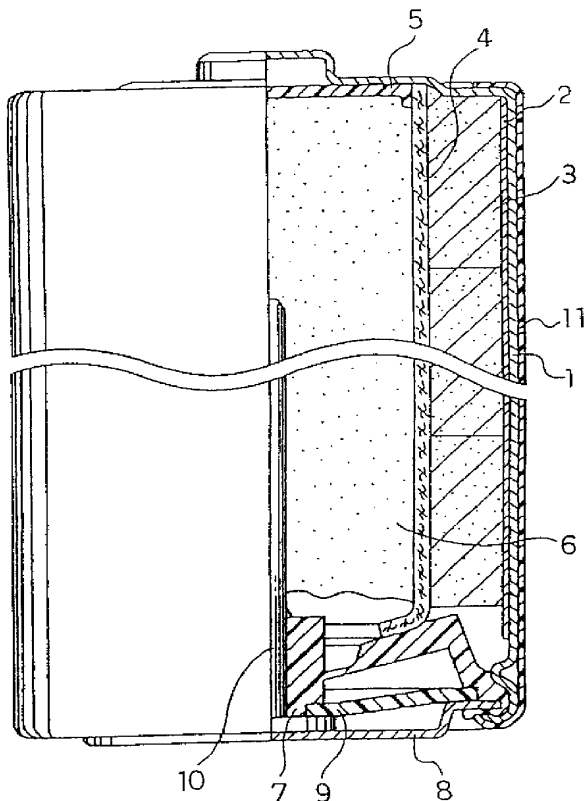
- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/52, 4/06, 4/62, 6/08
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011020
(22) 国際出願日: 2005 年 6 月 16 日 (16.06.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-186420 2004 年 6 月 24 日 (24.06.2004) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大
字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 文生 (KATO,
Fumio). 澤田 勝也 (SAWADA, Katsuya). 岡田 忠也
(OKADA, Tadayu). 向井 保雄 (MUKAI, Yasuo). 野矢
重人 (NOYA, Shigeto).

- (74) 代理人: 石井 和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041
大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本
ビル Osaka (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) Title: ALKALINE CELL

(54) 発明の名称: アルカリ電池



(57) Abstract: Disclosed is an alkaline cell comprising a positive electrode, a negative electrode and an alkaline electrolyte solution wherein the positive electrode contains a positive electrode mix including electrolytic manganese dioxide and nickel oxyhydroxide. The nickel oxyhydroxide is characterized in that (1) it has a crystal wherein at least Mg is dissolved; (2) the tap density after 500 taps is not less than 2g/cm^3 ; (3) the average particle diameter on the volume basis is $8\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$; and (4) the average valence of nickel is $2.95\text{--}3.05$.

(57) 要約: 正極、負極およびアルカリ電解液を含み、正極は、電解二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを含む正極合剤を含み、オキシ水酸化ニッケルは、(1) 少なくとも Mg を溶解した結晶を有し、(2) タッピング回数が累計 500 回のときのタップ密度が 2g/cm^3 以上であり、(3) 体積基準の平均粒子径が $8\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ であり、(4) ニッケルの平均価数が $2.95\text{--}3.05$ であるアルカリ電池。

WO 2006/001210 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

アルカリ電池

技術分野

- [0001] 本発明は、一次電池としてのアルカリ電池に関し、詳しくは、正極合剤中に活物質として二酸化マンガンをおよびオキシ水酸化ニッケルを含み、インサイドアウト構造を採用した、所謂、ニッケルマンガン電池に関する。

背景技術

- [0002] アルカリ電池は、正極端子を兼ねる正極ケースと、正極ケースの内側に密着して配置された円筒状の二酸化マンガンを含む正極合剤ペレットと、正極合剤ペレットの中空にセパレータを介して配置されたゲル状の亜鉛負極とを具備したインサイドアウト構造を有する。アルカリ電池の正極合剤は、一般に電解二酸化マンガンをおよび黒鉛導電剤を含む。
- [0003] 近年のデジタル機器の普及に伴い、アルカリ電池が用いられる機器の負荷電力は次第に大きくなり、強負荷放電性能に優れる電池が要望されつつある。これに対応するべく、正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを混合して、電池の強負荷放電特性を向上させることが提案されている(特許文献1参照)。近年では、このようなアルカリ電池が実用化され、広く普及している。
- [0004] アルカリ電池に用いるオキシ水酸化ニッケルは、一般に、アルカリ蓄電池用途の球状もしくは鶏卵状の水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウム水溶液等の酸化剤で酸化したものである(特許文献2参照)。この際、電池内への高密度充填を達成するために、嵩密度(タップ密度)が大きく、 β 型構造の結晶からなる水酸化ニッケルが、原料として用いられる。このような原料を酸化剤で処理すると、 β 型構造の結晶からなるオキシ水酸化ニッケルが得られる。
- [0005] 電池の正極容量もしくはその利用率を高める目的で、コバルト、亜鉛等を含むアルカリ蓄電池用途の水酸化ニッケルを、原料として用いることもある(特許文献3参照)。このような水酸化ニッケルの結晶中には、コバルト、亜鉛等が溶解しており、水酸化ニッケルの固溶体が形成されている。

[0006] 近年においても、アルカリ電池に略球状のオキシ水酸化ニッケルを用いる提案(特許文献4参照)、亜鉛を含む固溶体のオキシ水酸化ニッケルを用いる提案(特許文献5参照)、亜鉛もしくはコバルトを含む固溶体のオキシ水酸化ニッケルを用いる提案(特許文献6参照)等が散見される。これらの提案は、いずれもアルカリ蓄電池(二次電池)の正極に関する周知の技術を、一次電池用途にスライドさせたものとみなすことができる。

[0007] しかし、上述のようなオキシ水酸化ニッケルを混合した正極合剤を含むアルカリ電池は、オキシ水酸化ニッケルを含まないアルカリ電池と比較して保存性能が低く、特に高温で電池を保存した場合に正極の自己放電が大きいという問題点を有する。そこで、このような問題点を改善する観点からも、アルカリ蓄電池(二次電池)に関する技術を一次電池に応用することが検討されている。例えば、正極合剤に ZnO や Y_2O_3 を添加して自己放電を抑制する提案(特許文献7参照)、正極合剤に Yb_2O_3 、 Er_2O_3 等の希土類金属の酸化物を添加して自己放電を抑制する提案(特許文献8参照)等がある。

[0008] なお、近年、アルカリ蓄電池(二次電池)の分野では、電池の出力特性を高める観点から、 Mg を溶解させたタップ密度(嵩密度)の高い水酸化ニッケルを用いる提案がなされている(特許文献9～11参照)。

特許文献1:特開昭57-72266号公報

特許文献2:特公平4-80513号公報

特許文献3:特公平7-77129号公報

特許文献4:特開2002-8650号公報

特許文献5:特開2002-75354号公報

特許文献6:特開2002-203546号公報

特許文献7:特開2001-15106号公報

特許文献8:特開2002-289187号公報

特許文献9:特開2001-357844号公報

特許文献10:特開2002-8649号公報

特許文献11:特開2003-151545号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] オキシ水酸化ニッケルを混合した正極合剤を含むアルカリ電池は、従来のアルカリ電池に比較すると放電性能が格段に向上する。しかし、アルカリ電池では、製造工程が簡単なインサイドアウト型の電池構造を採用するのが一般的である。そのため、スパイラル型(捲回型)の電池構造を採用しているアルカリ蓄電池やリチウムイオン二次電池に比較して、電池の内部抵抗が大きく、強負荷放電時ないしはパルス放電時の電圧低下が大きいという問題がある。

[0010] このような問題に対する材料の改良による改善策として、先述のようなアルカリ蓄電池用途で提案されているMgを溶解させた水酸化ニッケルを用いるアプローチが考えられる。しかし、満足な特性を有する一次電池を得るには、一次電池用途のオキシ水酸化ニッケルに適するように、ニッケル価数、粒度、Mg含有量等の諸物性を適正化する必要がある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記を鑑み、本発明は、正極活物質を構成するオキシ水酸化ニッケルの物性を改善することにより、アルカリ電池の強負荷放電時ないしはパルス放電時の特性を向上させるものである。

[0012] すなわち、本発明は、正極、負極およびアルカリ電解液を含み、正極は、電解二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを含む正極合剤を含み、オキシ水酸化ニッケルは、(1)少なくともMgを溶解した結晶を有し、(2)タッピング回数が累計500回のときのタップ密度が $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、(3)体積基準の平均粒子径が $8\sim 20\mu\text{m}$ であり、(4)ニッケルの平均価数が $2.95\sim 3.05$ である、アルカリ電池に関する。

[0013] オキシ水酸化ニッケル中に含まれるNiとMgとの合計に占めるMgの含有量は、 $0.1\sim 7\text{mol}\%$ であることが望ましい。

オキシ水酸化ニッケルの結晶は、さらに、Zn、CoおよびMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素Mを溶解することが、特に望ましい。

[0014] 本発明は、特に、正極、負極およびアルカリ電解液を含み、正極は、電解二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを含む正極合剤を含み、オキシ水酸化ニッケル

は、(1)少なくともMgを必須成分として溶解し、かつ、Co、ZnおよびMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素Mを溶解する結晶を有し、(2)タッピング回数が累計500回のときのタップ密度(以下、タップ密度(500回)と表記)が $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、(3)体積基準の平均粒子径が $8\sim 20\ \mu\text{m}$ であり、(4)ニッケルの平均価数が2.95～3.05である、アルカリ電池に関する。

[0015] オキシ水酸化ニッケルの結晶が元素Mを含む場合、オキシ水酸化ニッケル中に含まれるNiとMgと元素Mとの合計に占めるMgの含有量は、0.1mol%以上であり、NiとMgと元素Mとの合計に占めるMgと元素Mとの総含有量は、7mol%以下であることが望ましい。

特に、オキシ水酸化ニッケル中に含まれるNiとMgと元素Mとの合計に占める元素Mの含有量は、0.05～4mol%以上であることが望ましい。

[0016] 正極合剤中に含まれる電解二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルとの合計に占める電解二酸化マンガンの含有量は、20～90wt%であり、前記合計に占めるオキシ水酸化ニッケルの含有量は、10～80wt%であることが望ましい。

[0017] 正極合剤は、さらに、黒鉛導電剤を含むことが望ましい。正極合剤が黒鉛導電剤を含む場合、正極合剤中に含まれる電解二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルと黒鉛導電剤との合計に占める黒鉛導電剤の含有量は、3～10wt%であることが望ましい。

[0018] 正極合剤は、さらに、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の希土類酸化物を含むことが望ましい。正極合剤が希土類酸化物を含む場合、正極合剤中に含まれる電解二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルと黒鉛導電剤と希土類酸化物との合計に占める希土類酸化物の含有量は、0.1～2wt%であることが望ましい。

発明の効果

[0019] オキシ水酸化ニッケルの結晶内に少量のMgが溶解している場合、オキシ水酸化ニッケルの酸化還元電位(放電電圧)と電子伝導性とが高められる。そのため、強負荷放電時ないしはパルス放電時の電池特性を大幅に向上させることができる。また、本発明では、タップ密度(500回)が $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上と高密度であり、体積基準の平均

粒子径(D50)が8～20 μm と比較的大きいオキシ水酸化ニッケルを用いることから、正極合剤の成型性も向上し、電池内への正極活物質の高密度充填が可能である。

[0020] また、オキシ水酸化ニッケルのニッケルの平均価数が2.95～3.05の範囲に制御されている場合、電池容量として取り出せるエネルギーを最大限に高めることができる。

[0021] 以上のように、本発明によれば、オキシ水酸化ニッケルを混合した正極合剤を含むアルカリ電池の高容量化に加えて、強負荷放電時ないしはパルス放電時の電池特性の向上を図ることができる。

なお、Mgを溶解し、ニッケルの平均価数が2.95～3.05の範囲にあるオキシ水酸化ニッケルは、酸化還元電位が高いため、電池の自己放電が大きくなる傾向がある。この傾向は、オキシ水酸化ニッケルの体積基準の平均粒子径を8～20 μm 、タップ密度を2g/cm³以上に規制することにより、大幅に改善される。これは、ペレット状に成形された正極合剤内における粒子間の接触が向上するためと考えられる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の実施例に係るアルカリ電池の一部を断面にした正面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明のアルカリ電池が具備する正極は、正極活物質として電解二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルとを含む正極合剤を含む。ここで、オキシ水酸化ニッケルは、少なくともMgを溶解した結晶からなる固溶体である。このような固溶体のオキシ水酸化ニッケルの酸化還元電位(放電電圧)は高く、電子伝導性も高くなる。従って、電池の強負荷放電時ないしはパルス放電時の特性を大幅に向上させることができる。

[0024] オキシ水酸化ニッケル中に含まれるNiとMgとの合計に占めるMgの含有量は、0.1～7mol%、さらには2～5mol%であることが望ましい。NiとMgとの合計に占めるMgの含有量が0.1mol%未満では、オキシ水酸化ニッケルの酸化還元電位や電子伝導性を高める効果が十分に発現しないことがある。また、NiとMgとの合計に占めるMgの含有量が7mol%を超えると、オキシ水酸化ニッケル中のNiの含有量が相対的に減ることになり、電池容量を確保することができない場合がある。

[0025] オキシ水酸化ニッケルの結晶は、Mgを必須元素として溶解するとともに、さらに、Z

n、CoおよびMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素Mを溶解することが特に望ましい。

[0026] オキシ水酸化ニッケルの結晶内にMgと同時にZnが溶解している場合、強負荷放電時ないしはパルス放電時の電池特性の向上効果に加え、オキシ水酸化ニッケル上での酸素発生過電圧を高める効果が発現する。従って、電池の保存特性(貯蔵特性)が改善される。オキシ水酸化ニッケル中に含まれるNiとMgとZnの合計に占めるZnの含有量は、0.05～4mol%、さらには1～3mol%であることが望ましい。

[0027] また、オキシ水酸化ニッケルの結晶内にMgと同時にCoおよび／またはMnが溶解している場合、高価数のオキシ水酸化ニッケルを得ることが容易となる。従って、強負荷放電時ないしはパルス放電時の電池特性の向上効果に加え、より一層の電池の高容量化を図ることが可能となる。オキシ水酸化ニッケル中に含まれるNiとMgとCo(もしくはMn)の合計に占めるCo(もしくはMn)の含有量は、0.05～4mol%、さらには1～3mol%であることが望ましい。

[0028] オキシ水酸化ニッケルの結晶が元素Mを含む場合、オキシ水酸化ニッケル中に含まれるNiとMgと元素Mとの合計に占めるMgの含有量は、0.1mol%以上、さらには2mol%以上であり、NiとMgと元素Mとの合計に占めるMgと元素Mとの総含有量は、7mol%以下、さらには5mol%以下であることが望ましい。

[0029] 次に、高密度で比較的粒子径の大きいオキシ水酸化ニッケルを用いると、正極合剤の成型性が向上し、電池内への正極活物質の充填性が高められる。そこで、正極合剤に含まれるオキシ水酸化ニッケルのタップ密度(500回)は、 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、好ましくは $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に制御する。タップ密度(500回)が $2\text{g}/\text{cm}^3$ 未満では、高密度の正極合剤を得ることが困難になる。なお、一般にタップ密度が $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ を超えるオキシ水酸化ニッケルを得ることは困難である。

[0030] 体積基準の平均粒子径(D50)は、 $8\sim 20\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 15\mu\text{m}$ に制御する。体積基準の平均粒子径が $8\mu\text{m}$ 未満では、正極合剤ペレットの作製が困難となる。なお、一般に体積基準の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を超えるオキシ水酸化ニッケルを得ることは困難である。

[0031] オキシ水酸化ニッケルの原料である水酸化ニッケルが、Mgや元素Mを溶解した結

晶からなる固溶体である場合、タップ密度の高いオキシ水酸化ニッケルを得ることが困難なことがある。そこで、本発明では、原料である水酸化ニッケルの晶析条件を適正化して、高タップ密度の水酸化ニッケルを合成し、これをオキシ水酸化ニッケルに変換することが望ましい。

[0032] 適正化される晶析条件としては、水酸化ニッケルを合成する槽内のpH、温度、ニッケルアンミン錯イオンの濃度等が挙げられる。例えば、 $\text{pH}=12.8\sim13.1$ 、温度 $=45\sim50^{\circ}\text{C}$ 、ニッケルアンミン錯イオン濃度 $=10\sim15\text{mg/L}$ 程度の条件が好ましいが、これに限定されない。

[0033] また、本発明で用いるオキシ水酸化ニッケルのニッケルの平均価数は、 $2.95\sim3.05$ である。ニッケルの平均価数が 2.95 未満では、電池容量が不十分になり、 3.05 を超えた場合には、オキシ水酸化ニッケル中に γ 型構造の結晶が比較的多く生成しているため、電池特性が低下する。オキシ水酸化ニッケルのニッケル価数は、原料である水酸化ニッケルを酸化剤（次亜塩素酸ナトリウム等）で酸化する際の条件を調整することにより、上記範囲に制御することができる。オキシ水酸化ニッケルに含まれるニッケルの平均価数は、例えば以下のICP発光分析と酸化還元滴定によって求めることができる。

[0034] (1)ICP発光分析

ICP分析では、オキシ水酸化ニッケル中の金属元素の重量比の測定が可能である。まず、所定量のオキシ水酸化ニッケルを硝酸水溶液中に加えて、加熱し、オキシ水酸化ニッケルを完全に溶解させて溶液を調製する。得られた溶液を用いてICP分析を行う。分析装置には、例えばVARIAN社製の「VISTA-RL」等を用いることができる。ICP分析によれば、オキシ水酸化ニッケル中に含まれるニッケル、アルミニウム、マンガン、コバルト等の元素の重量比が求められる。

[0035] (2)酸化還元滴定

まず、オキシ水酸化ニッケルにヨウ化カリウムと硫酸を加え、十分に攪拌を続けることでオキシ水酸化ニッケルを完全に溶解させる。この過程で価数の高いニッケルイオン、マンガンイオン、コバルトイオンは、ヨウ化カリウムをヨウ素に酸化し、自身は2価に還元される。次いで、生成・遊離したヨウ素を 0.1mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶

液で滴定する。その際の滴定量は、上記のような2価よりも価数の大きいニッケルイオン、マンガンイオン、コバルトイオンの量を反映する。従って、金属重量比率の測定結果を用い、オキシ水酸化ニッケル中のマンガンの平均価数を4価、コバルトの平均価数を3価と仮定(推定)することで、オキシ水酸化ニッケル中のニッケルの平均価数が見積もられる。なお、MnおよびCoの平均価数は、オキシ水酸化ニッケルの平衡電位をMnもしくはCoのpH-電位図(プールベイヤグラム)に当てはめることにより推定される。

[0036] 電解二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルとを比較した場合、単位重量あたりの容量(mAh/g)、電池内への充填の容易さ、材料価格等の点では、電解二酸化マンガンの方が優れる。一方、放電電圧および強負荷放電特性やパルス放電特性の点では、オキシ水酸化ニッケルの方が優れる。

[0037] 従って、電池特性のバランスおよび価格を考慮すると、正極合剤に含まれるオキシ水酸化ニッケルと電解二酸化マンガンとの合計量に占めるオキシ水酸化ニッケルおよび電解二酸化マンガンの含有率は、それぞれ10~80wt%および20~90wt%であることが好ましい。また、特性バランスに特に優れた電池を得る観点からは、オキシ水酸化ニッケルおよび電解二酸化マンガンの含有率は、それぞれ30~60wt%および40~70wt%であることが更に好ましい。

なお、強負荷放電特性やパルス放電特性を特に強化したい場合には、正極合剤に含まれるオキシ水酸化ニッケルと電解二酸化マンガンとの合計量に占めるオキシ水酸化ニッケルの含有率は、60~80wt%であることが好ましい。

[0038] 正極合剤における活物質の体積エネルギー密度は、高い方が好ましい。一方、十分な強負荷放電特性を確保するには、黒鉛導電剤を正極合剤に含ませることが望ましい。このような観点から、正極合剤に含まれるオキシ水酸化ニッケルと電解二酸化マンガンと黒鉛導電剤との合計に占める黒鉛導電剤の含有量は3~10wt%であることが好ましく、5~8wt%であることが更に好ましい。前記黒鉛導電剤の含有量が3wt%未満になると、正極合剤全体の電子伝導性が不十分になることがある。一方、前記黒鉛導電剤の含有量が10wt%をこえると、正極合剤に占める活物質の割合が小さくなり、正極合剤の体積エネルギー密度が不十分になることがある。なお、黒鉛

導電剤には、例えば平均粒子径10～30 μm の各種人造黒鉛および天然黒鉛を単独で、もしくは組み合わせて用いることができる。

- [0039] 正極合剤は、さらに、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の希土類酸化物を含むことが望ましい。これらの希土類金属酸化物は、アルカリ電解液中に僅かに溶解して、水酸化物を形成しながら、再析出する。その結果、オキシ水酸化ニッケルの粒子表面に希土類金属を含む被膜が形成される。この被膜は、正極の酸素発生過電圧を高める役割を有する。
- [0040] Mgを溶解した結晶からなるオキシ水酸化ニッケルの固溶体は、特に平衡電位が貴である。そのため、電池の開路電圧が比較的高く保持され、自己放電速度が大きくなる傾向にある。従って、希土類金属酸化物を正極合剤中に少量添加することが、電池の保存特性の大幅な改善につながる。
- [0041] 正極合剤が希土類酸化物を含む場合、正極合剤中に含まれる電解二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルと黒鉛導電剤と希土類酸化物との合計に占める希土類酸化物の含有量は、0.1～2wt%であることが好ましく、0.5～1.5wt%であることが更に好ましい。

[0042] [実施例]

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

《実施例1》

(原料水酸化ニッケルの調製)

攪拌翼を備えた反応槽に、純水と還元剤としての少量のヒドラジンを加え、槽内に窒素ガスによるバブリングを行いながら、所定濃度の硫酸ニッケル(II)水溶液、硫酸マグネシウム(II)水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、およびアンモニア水を、ポンプで定量供給した。その間、槽内の攪拌を続け、pHを13.0に、温度を50℃に維持した。その後も、十分に槽内の攪拌を続けることで、水酸化ニッケルの核を析出させ、核を成長させた。槽内のニッケルアンミン錯イオン濃度は10mg/Lとし、生成した粒子の槽内滞留時間は15時間とした。続いて、得られた粒子を、上記とは別の水酸化ナトリウム水溶液中で加熱して、硫酸根を除去した。その後、粒子を水洗し、真空乾燥し

て、原料水酸化ニッケルa(組成: $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$)を得た。

[0043] 次に、硫酸マグネシウム(II)水溶液の代わりに、硫酸亜鉛(II)水溶液を用いたこと以外は、上記と同様の操作を行い、水酸化ニッケルb(組成: $\text{Ni}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}(\text{OH})_2$)を得た。

[0044] また、硫酸マグネシウム(II)水溶液の代わりに、それぞれ同量の硫酸亜鉛(II)と硫酸コバルト(II)を含む水溶液を用いたこと以外は、上記と同様の操作を行い、水酸化ニッケルc(組成: $\text{Ni}_{0.95}\text{Zn}_{0.025}\text{Co}_{0.025}(\text{OH})_2$)を得た。

[0045] 更に、硫酸マグネシウム(II)、硫酸亜鉛(II)および硫酸コバルト(II)のいずれも用いないこと以外は、上記と同様の操作を行い、ニッケル以外の金属を含まない水酸化ニッケルdを得た。

[0046] 得られた原料水酸化ニッケルaは、 β 型構造の結晶からなることを、粉末X線回折測定で確認した。また、原料水酸化ニッケルaは、以下の物性を有した。

体積基準の平均粒子径:約 $11\mu\text{m}$

タップ密度(500回):約 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$

BET比表面積:約 $12\text{m}^2/\text{g}$

[0047] 得られた原料水酸化ニッケルb～dは、何れも β 型構造の結晶からなることを、粉末X線回折測定で確認した。また、原料水酸化ニッケルb～dは、何れも以下の物性を有した。

体積基準の平均粒子径:約 $10\mu\text{m}$

タップ密度(500回):約 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$

BET比表面積:約 $13\text{m}^2/\text{g}$

[0048] タップ密度は、JIS-K5101に示されている方法に準拠して、(株)セイシン企業製の「タップデンサーKYT-3000」を用いて測定した。以下についても同様である。

体積基準の平均粒子径は、(株)日機装製の「マイクロトラック粒度分布測定装置FRA」により測定した。以下についても同様である。

[0049] (オキシ水酸化ニッケルの調製)

水酸化ニッケルaの200gを $0.1\text{mol}/\text{L}$ の水酸化ナトリウム水溶液1L中に投入し、酸化剤の次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素濃度:10wt%)を十分量加えて攪

拌し、オキシ水酸化ニッケルに変換した。得られた粒子は十分に水洗後、60℃で24時間の真空乾燥を行って、オキシ水酸化ニッケルAを得た。

[0050] 原料水酸化ニッケルb～dに対しても、上記と同じ操作を行って、それぞれオキシ水酸化ニッケルB～Dを得た。

[0051] 得られたオキシ水酸化ニッケルAは、 β 型構造の結晶からなることを、粉末X線回折測定で確認した。また、オキシ水酸化ニッケルAは、以下の物性を有した。ニッケルの平均価数は、先述の方法で測定した。以下についても同様である。

体積基準の平均粒子径: $11\ \mu\text{m}$

タップ密度(500回): $2.18\text{g}/\text{cm}^3$

BET比表面積: $14\text{m}^2/\text{g}$

ニッケルの平均価数: 2.99

[0052] 得られたオキシ水酸化ニッケルB～Dは、何れも β 型構造の結晶からなることを、粉末X線回折測定で確認した。また、オキシ水酸化ニッケルB～Cは、何れも以下の物性を有した。

体積基準の平均粒子径: 約 $10\ \mu\text{m}$

タップ密度(500回): 約 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$

BET比表面積: 約 $15\text{m}^2/\text{g}$

ニッケルの平均価数: 約3.0 (2.98～3.02)

[0053] (正極合剤ペレットの作製)

電解二酸化マンガンと、オキシ水酸化ニッケルAと、黒鉛とを、重量比50:45:5の割合で配合し、混合して、正極合剤粉を得た。正極合剤粉100重量部あたり、アルカリ電解液1重量部を添加した後、正極合剤粉をミキサーで攪拌し、均一になるまで混合するとともに、一定粒度に整粒した。なお、アルカリ電解液には、水酸化カリウムの40重量%水溶液を用いた。得られた粒状物を中空円筒型に加圧成型して、正極合剤ペレットAを得た。

[0054] また、オキシ水酸化ニッケルB～Dを用いて、上記と同じ操作を行って、それぞれ正極合剤ペレットB～Dを得た。

[0055] (ニッケルマンガン電池の作製)

上記の正極合剤ペレットA、B、CおよびDを用いて、以下の要領で、単3サイズのニッケルマンガン電池A、B、CおよびDをそれぞれ作製した。電池内への正極合剤の充填量等は、全ての電池について同じとした。図1は、ここで作製したニッケルマンガン電池の一部を断面にした正面図である。

[0056] 正極端子を兼ねる正極ケース1には、ニッケルメッキされた鋼板からなる缶状ケースを用いた。正極ケース1の内面には、黒鉛塗装膜2を形成した。正極ケース1内には、短筒状の正極合剤ペレット3を複数個挿入した。次いで、正極合剤ペレット3を正極ケース1内で再加圧して、正極ケース1の内面に密着させた。正極合剤ペレット3の中空にはセパレータ4を挿入し、中空内面に接触させた。中空内の缶状ケース底部には、絶縁キャップ5を配した。

[0057] 次に、正極ケース1内にアルカリ電解液を注液して、正極合剤ペレット3とセパレータ4とを湿潤させた。電解液の注液後、セパレータ4の内側にゲル状負極6を充填した。ゲル状負極6には、ゲル化剤としてのポリアクリル酸ナトリウム、アルカリ電解液および負極活物質としての亜鉛粉末からなるものを用いた。アルカリ電解液には、水酸化カリウムの40重量%水溶液を用いた。

[0058] 一方、短筒状の中心部と薄肉の外周部からなり、外周部の周縁端部に内溝を有する樹脂製封口板7を準備した。封口板7の周縁端部の内溝には、負極端子を兼ねる底板8の周縁端部をはめ込んだ。封口板7と底板8との間には、絶縁ワッシャ9を介在させた。封口板7の中心部の中空には、釘状の負極集電体10を挿入した。

[0059] 上記のように予め封口板7、底板8および絶縁ワッシャ9と一体化された負極集電体10を、ゲル状負極6に挿入した。次いで、正極ケース1の開口端部を、封口板7の周縁端部を介して、底板8の周縁端部にかしめつけ、正極ケース1の開口を密閉した。最後に、正極ケース1の外表面を外装ラベル11で被覆し、ニッケルマンガン電池を完成させた。

[0060] (ニッケルマンガン電池の評価)

〈強負荷放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池A～Dを、それぞれ20℃で1Wの定電力で連続放電させ、電池電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの放電時間と、放電時の平均電圧とを

測定した。結果を表1に示す。ただし、電池A～Cで得られた放電時間は、ニッケルマンガン電池Dについて得られた放電時間を基準値100として、ニッケルマンガン電池Dに対する相対値で示した。

[0061] 〈パルス放電特性〉

初度のニッケルマンガン電池A～Dを、それぞれ20℃でパルス放電させた。パルス放電では、1Aの定電流で電池を10秒間放電させ、その後50秒間放電を休止する操作を繰り返した。パルス放電を繰り返す際、2パルス目の放電電圧の、開路電圧(OCV)からの電圧低下と、パルス放電時の電池電圧が0.9Vに至るまでの累計放電時間とを測定した。結果を表1に示す。ただし、電池A～Cで得られた累計放電時間は、ニッケルマンガン電池Dについて得られた累計放電時間を基準値100として、ニッケルマンガン電池Dに対する相対値で示した。

[0062] [表1]

電池	オキシ水酸化ニッケル (溶解元素:mol%)	1W 連続放電		1 A 1 秒放電	
		放電時間	平均電圧 (mV)	2 1 秒目 電圧低下 (mV)	累計 放電時間
A	A (Mg:5)	105	1.358	51	108
B	B (Zn:5)	98	1.329	62	99
C	C (Zn:2.5, Co:2.5)	99	1.325	65	100
D	D (なし)	100 (基準)	1.331	61	100 (基準)

[0063] 表1の結果より、Mgを溶解したオキシ水酸化ニッケルAを用いて作製した電池Aは、強負荷放電(1Wでの連続放電)時およびパルス放電時には、他の電池B～Dよりも高い特性を与えることがわかる。

[0064] 表1の結果が得られた理由として、以下が考えられる。

強負荷放電特性については、オキシ水酸化ニッケルにMgを溶解させたことにより、オキシ水酸化ニッケルの酸化還元電位が貴にシフトし、放電電圧が高まり、電池Aの容量が向上したものと推察される。また、パルス放電特性については、オキシ水酸化ニッケルにMgを溶解させたことにより、オキシ水酸化ニッケルの電子伝導性が高められ、電池Aの電圧低下が抑制されたものと考えられる。このように、本発明によれば、アルカリ電池の強負荷放電時ないしはパルス放電時の特性を大きく向上させることが

可能となる。

[0065] 《実施例2》

ここでは、オキシ水酸化ニッケル中のニッケルの平均価数に関する知見を得るための検討を行った。

(オキシ水酸化ニッケルの調製)

実施例1で用いた原料水酸化ニッケルa(組成: $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$)の200gを0.1 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液1L中に投入し、酸化剤の次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素濃度:10wt%)を所定量(vcm^3 と表記する)加えて攪拌し、オキシ水酸化ニッケルに変換した。得られた粒子は十分に水洗後、60℃で24時間の真空乾燥を行って、オキシ水酸化ニッケルP1とした。

[0066] また、次亜塩素酸ナトリウム水溶液の投入量を1.1v、1.2v、1.3v、1.4vおよび1.5 vcm^3 と変化させたこと以外、全て上記と同様にして、それぞれの酸化剤量に対応するオキシ水酸化ニッケルP2～P6を得た。

[0067] こうして得られた6種類のオキシ水酸化ニッケルおよび比較用に実施例1で用いたオキシ水酸化ニッケルD(異種金属を溶解しないもの)に関し、先述の方法でニッケルの平均価数を求めた。結果を表2にまとめる。なお、オキシ水酸化ニッケルP1～P6は、何れも β 型構造の結晶からなることを、粉末X線回折測定で確認した。また、オキシ水酸化ニッケルP1～P6は、何れも以下の物性を有した。

体積基準の平均粒子径:約10 μm

タップ密度(500回):約2.2g/ cm^3

BET比表面積:約15 m^2/g

[0068] [表2]

オキシ水酸化ニッケル	次亜塩素酸ナトリウム水溶液の 投入量 (cm ³)	ニッケルの平均価数
P1	v	2.88
P2	1.1v	2.95
P3	1.2v	2.99
P4	1.3v	3.02
P5	1.4v	3.05
P6	1.5v	3.09
D	(1.2v)	3.01

[0069] (正極合剤ペレットの作製)

実施例1と同様の方法で、オキシ水酸化ニッケルP1～P6を含む正極合剤ペレットP1～P6をそれぞれ得た。

[0070] (ニッケルマンガン電池の作製)

実施例1と同様の方法で、正極合剤ペレットP1～P6を用いて、ニッケルマンガン電池P1～P6を作製した。電池内への正極合剤の充填量等は、全ての電池について同じとした。

[0071] (ニッケルマンガン電池の評価)

得られた電池P1～P6の強負荷放電特性およびパルス放電特性を、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。ただし、電池P1～P6で得られた強負荷放電時の放電時間は、実施例1のニッケルマンガン電池Dについて得られた放電時間を基準値100として、電池Dに対する相対値で示した。また、電池P1～P6で得られたパルス放電の累計放電時間についても、電池Dについて得られた累計放電時間を基準値100として、電池Dに対する相対値で示した。

[0072] [表3]

電池	オキシ水酸化ニッケル (ニッケル平均価数)	1W 連続放電		1 A 脈波放電	
		放電時間	平均電圧 (mV)	2 分間目 電圧低下 (mV)	累計 放電時間
P1	P1 (2.88)	98	1.351	62	99
P2	P2 (2.95)	102	1.354	56	103
P3	P3 (2.99)	105	1.358	51	108
P4	P4 (3.02)	106	1.359	53	107
P5	P5 (3.05)	103	1.354	57	102
P6	P6 (3.09)	99	1.348	63	99
D	D (3.01)	100(基準)	1.331	61	100(基準)

[0073] 表3の結果より、ニッケル平均価数が2.95～3.05の範囲であり、Mgを溶解する固溶体のオキシ水酸化ニッケルP2～P5を用いた電池P2～P5は、強負荷放電時およびパルス放電時に、他の電池よりも優れた特性を与えることがわかる。ニッケルの平均価数が2.95よりも低い場合(電池P1)、強負荷放電時の放電電圧は比較的高いものの、オキシ水酸化ニッケルの単位重量あたりの容量(mAh/g)が少なくなるため、放電時間は短くなり、同様にパルス放電特性も低下する。また、ニッケル平均価数が3.05よりも高い場合(電池P6)にも特性が低下するが、これはオキシ水酸化ニッケルの価数が極端に高くなると、オキシ水酸化ニッケル中における不活性な γ 型構造の結晶の割合が多くなるためと推察される。以上より、Mgを溶解する固溶体のオキシ水酸化ニッケルを一次電池に適用する場合には、ニッケルの平均価数を最適範囲(2.95～3.05)に制御することが極めて重要であることがわかる。

[0074] 《実施例3》

ここでは、オキシ水酸化ニッケル中に含まれるMgの最適量を明確にするための実験を行った。

(原料水酸化ニッケルの調製)

反応槽に供給する硫酸マグネシウム(II)水溶液の量を変化させたこと以外、実施例1と同様の方法(反応晶析法)で、表4に示す濃度でMgを溶解する固溶体の原料水酸化ニッケルm1～m9を得た。表4におけるMg濃度は、固溶体中に含まれるNiとMgとの合計に占めるMgの含有量(mol%)である。

[0075] 得られた水酸化ニッケルm1～m9は、何れも β 型構造の結晶からなり、以下の物

性を有した。

体積基準の平均粒子径:約 $10\mu\text{m}$

タップ密度(500回):約 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$

BET比表面積:約 $10\text{m}^2/\text{g}$

[0076] [表4]

水酸化ニッケル	Mg 濃度 (mol%)
M1	0.05
M2	0.1
M3	0.5
M4	1
M5	3
M6	5
M7	7
M8	10
M9	0

[0077] (オキシ水酸化ニッケルの調製)

実施例1と同様の方法で、水酸化ニッケルm1～m9をオキシ水酸化ニッケルに変換し、得られた粒子を十分に水洗後、 60°C で24時間の真空乾燥を行って、オキシ水酸化ニッケルM1～M9を得た。

[0078] 得られたオキシ水酸化ニッケルM1～M9は、何れも β 型構造の結晶からなり、以下の物性を有した。

体積基準の平均粒子径:約 $10\mu\text{m}$

タップ密度(500回):約 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$

BET比表面積:約 $15\text{m}^2/\text{g}$

ニッケルの平均価数:約3.0(2.98～3.02)

[0079] (正極合剤ペレットの作製)

実施例1と同様の方法で、オキシ水酸化ニッケルM1～M9を含む正極合剤ペレットM1～M9をそれぞれ得た。

[0080] (ニッケルマンガン電池の作製)

実施例1と同様の方法で、正極合剤ペレットM1～M9を用いて、ニッケルマンガン電池M1～M9を作製した。電池内への正極合剤の充填量等は、全ての電池について同じとした。

[0081] (ニッケルマンガン電池の評価)

得られた電池M1～M9の強負荷放電特性およびパルス放電特性を、実施例1と同様に評価した。結果を表5に示す。ただし、電池M1～M8で得られた放電時間は、ニッケルマンガン電池M9について得られた放電時間を基準値100として、ニッケルマンガン電池M9に対する相対値で示した。また、電池M1～M8で得られた累計放電時間は、ニッケルマンガン電池M9について得られた累計放電時間を基準値100として、ニッケルマンガン電池M9に対する相対値で示した。

[0082] [表5]

電池	オキシ水酸化ニッケル (溶解元素: mol%)	1W 連続放電		1 A パルス放電	
		放電時間	平均電圧 (mV)	2 分間目 電圧低下 (mV)	累計 放電時間
M1	M1 (Mg: 0.05)	100	1.337	58	101
M2	M2 (Mg: 0.1)	103	1.349	52	105
M3	M3 (Mg: 0.5)	104	1.352	52	106
M4	M4 (Mg: 1)	105	1.354	51	106
M5	M5 (Mg: 3)	105	1.357	51	107
M6	M6 (Mg: 5)	105	1.358	51	108
M7	M7 (Mg: 7)	103	1.360	50	104
M8	M8 (Mg: 10)	98	1.360	50	99
M9	M9 (なし)	100 (基準)	1.331	61	100 (基準)

[0083] 表5の結果より、Mgを0.1～7mol%の範囲で溶解したオキシ水酸化ニッケルM2～M7を用いて作製した電池M2～M7は、強負荷放電(1Wでの連続放電)時およびパルス放電時には、他の電池よりも高い特性を与えることがわかる。Mg濃度が0.05mol%と極端に低いオキシ水酸化ニッケルM1では、酸化還元電位や電子伝導性を高める効果が十分に発現しない場合があるものと考えられる。また、Mg濃度が10mol%と極端に高いオキシ水酸化ニッケルM8では、相対的にニッケルの含有量が減るため、容量を十分に確保できないことがあるものと考えられる。

[0084] 《実施例4》

ここでは、オキシ水酸化ニッケル中にMgとMg以外の元素Mとを溶解させたオキシ水酸化ニッケルを調製し、これを用いて実験を行った。

(原料水酸化ニッケルの調製)

攪拌翼を備えた反応槽に、純水と還元剤としての少量のヒドラジンを加え、槽内に窒素ガスによるバブリングを行いながら、所定濃度の硫酸ニッケル(II)水溶液、硫酸マグネシウム(II)水溶液、硫酸亜鉛(II)水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、およびアンモニア水を、ポンプで定量供給した。その間、槽内の攪拌を続け、pHを一定に維持した。その後も、十分に槽内の攪拌を続けることで、水酸化ニッケルの核を析出させ、核を成長させた。なお、pH、温度、ニッケルアンミン錯イオン濃度等の合成条件は実施例1と同様とした。続いて、得られた粒子を、上記とは別の水酸化ナトリウム水溶液中で加熱して、硫酸根を除去した。その後、粒子を水洗し、真空乾燥して、原料水酸化ニッケルe(組成: $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.025}\text{Zn}_{0.025}(\text{OH})_2$)を得た。

[0085] 次に、硫酸亜鉛(II)水溶液の代わりに、硫酸コバルト(II)水溶液を用いたこと以外は、上記と同様の操作を行い、水酸化ニッケルf(組成: $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.025}\text{Co}_{0.025}(\text{OH})_2$)を得た。

[0086] また、硫酸亜鉛(II)水溶液の代わりに、硫酸マンガン(II)水溶液を用いたこと以外は、上記と同様の操作を行い、水酸化ニッケルg(組成: $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}(\text{OH})_2$)を得た。

[0087] 得られた水酸化ニッケルe～gは、何れもβ型構造の結晶からなり、以下の物性を有した。

体積基準の平均粒子径:約10 μm

タップ密度(500回):約2.1g/cm³

BET比表面積:約11m²/g

[0088] (オキシ水酸化ニッケルの調製)

実施例1と同様の方法で、水酸化ニッケルe～gをオキシ水酸化ニッケルに変換し、得られた粒子を十分に水洗後、60℃で24時間の真空乾燥を行って、オキシ水酸化ニッケルE～Gを得た。

[0089] 得られたオキシ水酸化ニッケルE～Gは、何れもβ型構造の結晶からなり、以下の

物性を有した。

体積基準の平均粒子径:約 $10\mu\text{m}$

タップ密度(500回):約 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$

BET比表面積:約 $15\text{m}^2/\text{g}$

ニッケルの平均価数:約3.0(2.98~3.02)

[0090] (正極合剤ペレットの作製)

実施例1と同様の方法で、オキシ水酸化ニッケルE~Gを含む正極合剤ペレットE~Gをそれぞれ得た。

[0091] (ニッケルマンガン電池の作製)

実施例1と同様の方法で、正極合剤ペレットE~Gを用いて、ニッケルマンガン電池E~Gを作製した。電池内への正極合剤の充填量等は、全ての電池について同じとした。

[0092] (ニッケルマンガン電池の評価)

得られた電池E~Gの強負荷放電特性およびパルス放電特性を、実施例1と同様に評価した。結果を表6に示す。ただし、電池E~Gで得られた放電時間は、実施例1で作製したニッケルマンガン電池Dについて得られた放電時間を基準値100として、ニッケルマンガン電池Dに対する相対値で示した。また、電池E~Gで得られた累計放電時間は、実施例1で作製したニッケルマンガン電池Dについて得られた累計放電時間を基準値100として、ニッケルマンガン電池Dに対する相対値で示した。

[0093] 〈低負荷放電特性〉

初度の電池E~Gを、それぞれ 20°C で 50mA (低負荷)の定電流で連続放電させ、電池電圧が 0.9V に至るまでの放電容量を測定した。また、実施例1で作製した電池AおよびDについても同様の評価を行った。結果を表6に示す。ただし、電池A、E~Gで得られた初度の放電容量は、実施例1で作製したニッケルマンガン電池Dについて得られた初度の放電容量を基準値100として、ニッケルマンガン電池Dに対する相対値で示した。

[0094] 〈保存特性〉

60°C で1週間保存後の電池E~Gを、それぞれ 20°C で 50mA の定電流で連続放

電させ、電池電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの放電容量を測定した。また、実施例1で作製した電池AおよびDについても同様の評価を行った。結果を表6に示す。ただし、電池A、E～Gで得られた保存後の放電容量は、実施例1で作製したニッケルマンガン電池Dについて得られた保存後の放電容量を基準値100として、ニッケルマンガン電池Dに対する相対値で示した。

[0095] [表6]

電池	オキシ水酸化ニッケル (溶解元素: mol%)	1W 連続放電		1 A パルス放電		初度 50mA 放電容量	60℃ 保存後 50mA 放電容量
		放電 時間	平均 電圧 (mV)	2 A パルス 電圧低下 (mV)	累計 放電時間		
E	E (Mg:2.5, Zn:2.5)	105	1.358	52	108	100	103
F	F (Mg:2.5, Co:2.5)	105	1.357	52	107	105	97
G	G (Mg:2.5, Mn:2.5)	106	1.357	52	107	105	98
A	A (Mg:5)	105	1.358	51	108	101	97
D	D (なし)	100	1.331	61	100	100	100

[0096] 表6の結果より、Mgと元素Mとを同時に溶解させたオキシ水酸化ニッケルE～Gを用いた電池は、Mgだけを溶解させたオキシ水酸化ニッケルAを用いた電池と同等の強負荷放電特性およびパルス放電特性を与えることがわかる。また、MgとZnを溶解させたオキシ水酸化ニッケルEを用いた電池は、保存特性が他の電池よりも向上する傾向にある。これは、Znの存在によってオキシ水酸化ニッケル上での酸素発生過電圧が高められたためと考えられる。さらに、MgとCoを溶解させたオキシ水酸化ニッケルF、MgとMnを溶解させたオキシ水酸化ニッケルGを用いた電池は、いずれも低負荷放電時の容量が向上する傾向にある。これは、CoやMnの存在によってオキシ水酸化ニッケル中のニッケル価数が高められたためと考えられる。

[0097] 以上のように、Zn、CoおよびMnより選択される元素Mと、Mgとを、同時に溶解させたオキシ水酸化ニッケルを用いる場合には、強負荷放電特性とパルス放電特性の向上のみならず、保存特性ないしは低負荷放電特性の改善も合わせて図ることが可能である。

[0098] 《実施例5》

ここでは、オキシ水酸化ニッケルに、希土類酸化物またはZnOを添加して正極合剤ペレットを作製し、これを用いて実験を行った。

[0099] オキシ水酸化ニッケルには、実施例1で調製したオキシ水酸化ニッケルA (Mgを含む固溶体)、C (ZnとCoを含む固溶体) およびD (純粋なオキシ水酸化ニッケル)、ならびに実施例4で調製したオキシ水酸化ニッケルE (MgとZnを含む固溶体)、F (MgとCoを含む固溶体)、G (MgとMnを含む固溶体) を用いた。

[0100] 希土類酸化物には、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 を用いた。

[0101] 電解二酸化マンガンと、オキシ水酸化ニッケルAと、黒鉛と、表7に示す所定の希土類酸化物またはZnOとを、重量比49:45:5:1の割合で配合し、混合して、正極合剤粉を得た。正極合剤粉100重量部あたり、アルカリ電解液1重量部を添加した後、正極合剤粉をミキサーで攪拌し、均一になるまで混合するとともに、一定粒度に整粒した。なお、アルカリ電解液には、水酸化カリウムの40重量%水溶液を用いた。得られた粒状物を中空円筒型に加圧成型して、正極合剤ペレットA1～A7を得た。

[0102] なお、表7に示したように、正極合剤ペレットA7は、添加剤である希土類酸化物およびZnOのいずれも添加せずに作製した。この場合も、電解二酸化マンガンと、オキシ水酸化ニッケルAと、黒鉛との重量比を、49:45:5とした。

[0103] また、オキシ水酸化ニッケルC～Gを用いて、上記と同じ操作を行って、それぞれ添加剤を含む正極合剤ペレットC1～C6、D1～D6、E1～E6、F1～F6およびG1～G6ならびに添加剤を含まない正極合剤ペレットC7、D7、E7、F7およびG7を得た。

[0104] [表7]

オキシ水酸化ニッケル (溶解元素 :mol%)	添加物						
	Y_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	ZnO	なし
A (Mg:5)	ペレット A1	ペレット A2	ペレット A3	ペレット A4	ペレット A5	ペレット A6	ペレット A7
C (Zn:2.5, Co:2.5)	ペレット C1	ペレット C2	ペレット C3	ペレット C4	ペレット C5	ペレット C6	ペレット C7
D (なし)	ペレット D1	ペレット D2	ペレット D3	ペレット D4	ペレット D5	ペレット D6	ペレット D7
E (Mg:2.5, Zn:2.5)	ペレット E1	ペレット E2	ペレット E3	ペレット E4	ペレット E5	ペレット E6	ペレット E7
F (Mg:2.5, Co:2.5)	ペレット F1	ペレット F2	ペレット F3	ペレット F4	ペレット F5	ペレット F6	ペレット F7
G (Mg:2.5, Mn:2.5)	ペレット G1	ペレット G2	ペレット G3	ペレット G4	ペレット G5	ペレット G6	ペレット G7

[0105] (ニッケルマンガン電池の作製)

実施例1と同様の方法で、正極合剤ペレットA1～A7、C1～C7、D1～D7、E1～E7、F1～F7およびG1～G7を用いて、ニッケルマンガン電池A1～A7、C1～C7、D1～D7、E1～E7、F1～F7およびG1～G7を作製した。電池内への正極合剤の充填量等は、全ての電池について同じとした。

[0106] (ニッケルマンガン電池の評価)

得られた電池の強負荷放電特性、パルス放電特性、低負荷放電特性および保存特性を、実施例1と同様に評価した。結果を表8に示す。ただし、電池D7以外の電池で得られた1W連続放電時の放電時間、1Aパルス放電時の累積放電時間、ならびに低負荷放電時の初度および保存後の放電容量は、電池D7について得られた放電時間を基準値100として、電池D7に対する相対値で示した。

[0107] [表8]

電池	添加物	1W 連続放電		1 A π^* 放電		初度 50mA 放電容量	60℃ 保存後 50mA 放電容量
		放電 時間	平均電圧 (mV)	2 π^* 放目 電圧低下 (mV)	累計 放電時間		
A1	Y ₂ O ₃	106	1.358	50	109	101	106
A2	Er ₂ O ₃	105	1.357	51	108	101	107
A3	Tm ₂ O ₃	105	1.358	51	108	100	107
A4	Yb ₂ O ₃	106	1.359	50	109	101	107
A5	Lu ₂ O ₃	105	1.357	51	107	100	107
A6	ZnO	104	1.358	51	107	100	97
A7	なし	105	1.358	51	108	101	97
C1	Y ₂ O ₃	99	1.323	64	100	100	103
C2	Er ₂ O ₃	98	1.324	65	99	99	103
C3	Tm ₂ O ₃	99	1.324	66	100	99	104
C4	Yb ₂ O ₃	98	1.325	64	99	100	102
C5	Lu ₂ O ₃	98	1.326	65	99	99	103
C6	ZnO	98	1.325	66	99	99	103
C7	なし	99	1.325	65	100	99	102
D1	Y ₂ O ₃	100	1.329	62	100	100	102
D2	Er ₂ O ₃	100	1.330	62	100	100	102
D3	Tm ₂ O ₃	99	1.329	64	99	99	103
D4	Yb ₂ O ₃	100	1.331	62	100	99	103
D5	Lu ₂ O ₃	99	1.330	62	100	99	102
D6	ZnO	99	1.330	62	99	99	101
D7	なし	100	1.331	61	100	100	100
E1	Y ₂ O ₃	106	1.357	50	108	101	109
E2	Er ₂ O ₃	106	1.358	51	107	100	109
E3	Tm ₂ O ₃	105	1.357	52	108	100	108
E4	Yb ₂ O ₃	106	1.356	51	108	101	109
E5	Lu ₂ O ₃	105	1.357	52	107	100	109
E6	ZnO	105	1.357	52	108	100	103
E7	なし	105	1.358	52	108	100	103
F1	Y ₂ O ₃	106	1.358	51	108	105	106
F2	Er ₂ O ₃	105	1.357	52	107	104	105
F3	Tm ₂ O ₃	105	1.357	52	108	105	106
F4	Yb ₂ O ₃	106	1.358	51	108	105	106
F5	Lu ₂ O ₃	105	1.357	52	107	104	105
F6	ZnO	105	1.357	52	107	105	98
F7	なし	105	1.357	52	107	105	97
G1	Y ₂ O ₃	106	1.356	53	107	105	107
G2	Er ₂ O ₃	105	1.357	52	107	104	106
G3	Tm ₂ O ₃	106	1.357	52	106	104	106
G4	Yb ₂ O ₃	106	1.356	52	107	104	105
G5	Lu ₂ O ₃	105	1.356	53	107	105	106
G6	ZnO	105	1.356	53	106	104	98
G7	なし	106	1.357	52	107	105	98

[0108] 表8の結果より、Mgを単独で、あるいはZn、CoまたはMnとを同時に溶解させたオ

キシ水酸化ニッケルA、E、FおよびGを用いた電池では、酸化イットリウム等の各種添加物を少量正極合剤に含有させても、やはり優れた強負荷放電特性、パルス放電特性を与えることがわかる。

[0109] なかでも特に、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 の何れかを正極合剤に含有させた電池は、60℃で1週間保存した後の放電容量が非常に高いレベルに保たれている。希土類酸化物は、アルカリ電解液中に僅かに溶解し、オキシ水酸化ニッケル上に水酸化物を形成しながら再析出し、被膜を形成するものと考えられる。この被膜が、酸素発生過電圧を高めて、自己放電反応を抑制する効果を奏したと推察される。

[0110] 以上のように、希土類酸化物を正極合剤中に少量添加することにより、アルカリ電池の保存特性を大幅に改善することが可能である。

なお、上記の実施例では、いずれも体積基準の平均粒子径が約10 μm 、タップ密度(500回)が約2.2g/cm³、BET比表面積が約15m²/gのオキシ水酸化ニッケルを用いたが、正極合剤ペレットの成型性や充填性の観点から、体積基準の平均粒子径を8～20 μm 、タップ密度(500回)を2g/cm³以上の範囲に設定すれば、同様に本発明の効果をj得ることができる。

[0111] 《実施例6》

ここでは、Mgを溶解したオキシ水酸化ニッケルの、最適な平均粒子径およびタップ密度を明確にするための検討を行った。

(原料水酸化ニッケルの調製)

所定濃度の硫酸ニッケル(II)水溶液、硫酸マグネシウム(II)水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、およびアンモニア水を用意し、これらを攪拌翼を備えた反応槽内にポンプで定量供給し、槽内pHを13.1に、温度を50℃に維持して十分に攪拌を続けることで、球状水酸化ニッケル(組成: $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$)を生成させた。この際、粒子の槽内での滞留時間を6時間、10時間、14時間、18時間および22時間と変化させることにより、平均粒子径の異なる5種類の水酸化ニッケルを調製した。

[0112] 得られた粒子は上記と別の水酸化ナトリウム水溶液中で加熱して、硫酸根を除去した。その後、粒子を水洗し、乾燥させて、水酸化ニッケルq1(6時間滞留)、q2(10時

間滞留)、q3(14時間滞留)、q4(18時間滞留)およびq5(22時間滞留)を得た。

合成時の槽内pHを12.3(温度:50℃)に変更したこと以外、上記と同じ条件で、水酸化ニッケルr1(6時間滞留)、r2(10時間滞留)、r3(14時間滞留)、r4(18時間滞留)およびr5(22時間滞留)を得た。

[0113] これらの水酸化ニッケルq1～q5およびr1～r5は、いずれも β 型の結晶構造を有することを、粉末X線回折測定により確認した。

[0114] (オキシ水酸化ニッケルの調製)

続いて、200gの水酸化ニッケルq1を0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液1L中に投入し、酸化剤の次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素濃度:10wt%)を十分量加えて攪拌し、オキシ水酸化ニッケルに変換した。得られた粒子は十分に水洗後、60℃の24時間の真空乾燥を行って、オキシ水酸化ニッケルQ1を得た。

[0115] 同様に、水酸化ニッケルq2～q5およびr1～r5を、それぞれオキシ水酸化ニッケルQ2～Q5およびR1～R5に変換した。

得られたオキシ水酸化ニッケルQ1～Q5およびR1～R5の体積基準の平均粒子径(D50)、タップ密度(500回)の測定値をまとめて表9に示す。

[0116] [表9]

オキシ水酸化ニッケル の種類	平均粒子径(D ₅₀) [μ m]	タップ密度 [g/cm ³]
Q1	5.5	2.02
Q2	8.2	2.09
Q3	13.3	2.15
Q4	19.7	2.23
Q5	22.4	2.18
R1	5.3	1.85
R2	8.3	1.88
R3	14.5	1.92
R4	19.4	1.93
R5	22.2	1.90

[0117] 水酸化ニッケル合成時の滞留時間を長くするほど、オキシ水酸化ニッケルの平均粒子径は大きくなり、合成時のpHを低くした場合には、タップ密度が低くなる傾向があった。なお、これら10種類のオキシ水酸化ニッケルのニッケル平均価数は、いずれも2.97～3.00の範囲にあることを、酸化還元滴定を用いた分析により確認した。

[0118] (正極合剤ペレットの作製)

実施例1と同様の方法で、オキシ水酸化ニッケルQ1～Q5およびR1～R5を含む正極合剤ペレットQ1～Q5およびR1～R5をそれぞれ得た。

[0119] (ニッケルマンガン電池の作製)

実施例1と同様の方法で、正極合剤ペレットQ1～Q5およびR1～R5を用いて、ニッケルマンガン電池Q1～Q5およびR1～R5を作製した。電池内への正極合剤の充填量等は、全ての電池について同じとした。

[0120] (ニッケルマンガン電池の評価)

得られた電池Q1～Q5およびR1～R5について、保存特性を評価した。

電池Q1～Q5およびR1～R5を、60℃の雰囲気下で1週間保存し、その後、20℃で50mAの定電流で連続放電させ、電池電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの放電容量を測定した。電池Q1の放電容量を基準値100として、各電池の放電容量を表10に相対値で示す。

[0121] [表10]

電池の種類	60℃保存後 50mA放電容量
Q1	100 (基準)
Q2	112
Q3	112
Q4	110
Q5	99
R1	89
R2	94
R3	99
R4	98
R5	90

[0122] 表10より、同じ組成(Mg溶解量:5mol%)を有し、ニッケル平均価数が2.97～3.00価であるオキシ水酸化ニッケルであっても、平均粒子径およびタップ密度によって、保存特性に顕著な差が生じることがわかる。表10では、平均粒子径が8～20 μm 、タップ密度が2g/cm³以上である電池Q2、Q3およびQ4の保存性能が特異的に向上している。この理由の詳細は判明していないが、保存性能の向上は、正極合剤ペレット内の粒子間の接触が向上していることと関連するものと推察される。すなわち、オキシ水酸化ニッケルの粒子径やタップ密度が好適に制御されたことにより、正極合剤ペレット内の粒子間の接触が向上したものと考えられる。

[0123] なお、上記の実施例では、電解二酸化マンガんと、オキシ水酸化ニッケルと、黒鉛導電剤との基本的な重量比を50:45:5としたが、電解二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルとの合計に占める電解二酸化マンガンの含有量を20～90wt%、オキシ水酸化ニッケルの含有量を10～80wt%とし、電解二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルと黒鉛導電剤との合計に占める黒鉛導電剤の含有量を3～10wt%とする場合には、特性・価格等のバランスに優れた同様のアルカリ電池を得ることができる。

[0124] 実施例4では、Zn、CoおよびMnより選ばれる1種とMgとを溶解させたオキシ水酸化ニッケルの固溶体を用いたが、Zn、CoおよびMnより選ばれる複数種を同時に溶

解する固溶体を用いても、諸特性に優れたアルカリ電池を得ることができる。

[0125] また、Zn、CoおよびMnより選択される元素MとMgとを溶解させたオキシ水酸化ニッケルの固溶体に関しては、ニッケルの平均価数を変化させる場合について記載しなかったが、実施例2の結果を加味すれば、優れた電池特性を得るためには、ニッケルの平均価数を2.95～3.05の範囲に制御すべきことが理解できる。

[0126] さらに、固溶体に含まれるMg、Zn、CoおよびMnの含有量を、いずれも2.5mol%としたが、実施例3の結果も加味すると、Mgの含有量が0.1mol%以上であり、Mgを含めたNi以外の金属元素の総含有量が7mol%以下の範囲にあれば、ほぼ同様のアルカリ電池が得られると推察される。

[0127] 実施例5では、酸化イットリウム等の希土類酸化物の量を正極合剤全体の1wt%としたが、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 から選ばれる1種ないしは複数種の量を、正極合剤全体の0.1～2wt%とする限り、保存特性についても、ほぼ同じ水準にあるアルカリ電池を得ることが可能である。

[0128] さらに、上記実施例では、円筒形状の正極ケース内に筒状の正極合剤ペレットとセパレータ、負極亜鉛ゲルを配置した、いわゆるインサイドアウト型のアルカリ乾電池を作製したが、本発明はアルカリボタン型、角型等の別構造の電池にも適応することが可能である。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明によれば、オキシ水酸化ニッケルを混合した正極合剤を含むアルカリ電池の高容量化に加えて、強負荷放電時ないしはパルス放電時の電池特性の向上を図ることができる。

請求の範囲

- [1] 正極、負極およびアルカリ電解液を含み、
前記正極は、電解二酸化マンガンをおよびオキシ水酸化ニッケルを含む正極合剤を含み、
前記オキシ水酸化ニッケルは、
少なくともMgを溶解した結晶を含み、
タッピング回数が累計500回のときのタップ密度が $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、
体積基準の平均粒子径が $8\sim 20\ \mu\text{m}$ であり、
ニッケルの平均価数が2.95 \sim 3.05である、アルカリ電池。
- [2] 前記オキシ水酸化ニッケル中に含まれるNiと前記Mgとの合計に占める前記Mgの含有量が、0.1 \sim 7mol%である、請求項1記載のアルカリ電池。
- [3] 前記正極合剤中に含まれる前記電解二酸化マンガんと前記オキシ水酸化ニッケルとの合計に占める前記電解二酸化マンガンの含有量が、20 \sim 90wt%であり、前記合計に占める前記オキシ水酸化ニッケルの含有量が、10 \sim 80wt%である、請求項1記載のアルカリ電池。
- [4] 前記正極合剤が、さらに、黒鉛導電剤を含み、前記正極合剤中に含まれる前記電解二酸化マンガんと前記オキシ水酸化ニッケルと前記黒鉛導電剤との合計に占める前記黒鉛導電剤の含有量が、3 \sim 10wt%である、請求項1記載のアルカリ電池。
- [5] 前記正極合剤が、さらに、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の希土類酸化物を含み、前記正極合剤中に含まれる前記電解二酸化マンガんと前記オキシ水酸化ニッケルと前記黒鉛導電剤と前記希土類酸化物との合計に占める前記希土類酸化物の含有量が、0.1 \sim 2wt%である、請求項4記載のアルカリ電池。
- [6] 正極、負極およびアルカリ電解液を含み、
前記正極は、電解二酸化マンガンをおよびオキシ水酸化ニッケルを含む正極合剤を含み、
前記オキシ水酸化ニッケルは、
少なくともMgを必須成分として溶解し、かつ、Co、ZnおよびMnよりなる群から選

ばれる少なくとも1種の元素Mを溶解する結晶を含み、

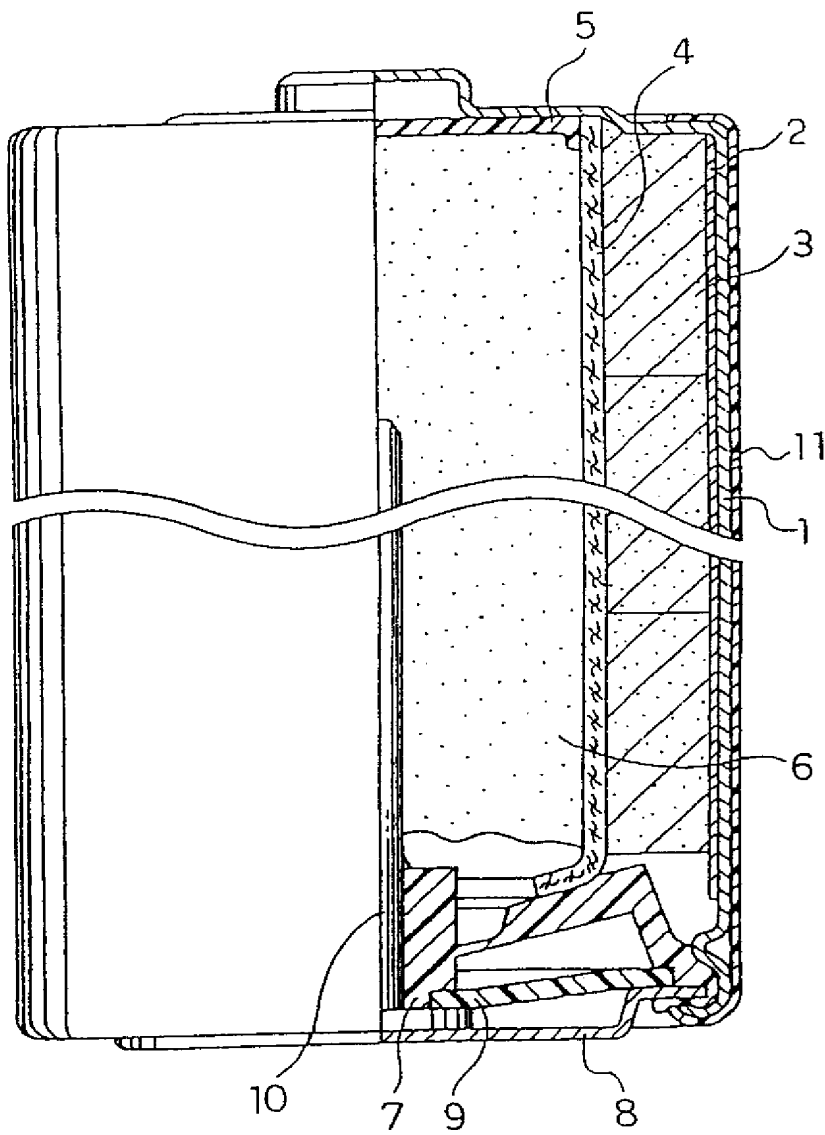
タッピング回数が累計500回のときのタップ密度が $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、

体積基準の平均粒子径が $8\sim 20\ \mu\text{m}$ であり、

ニッケルの平均価数が $2.95\sim 3.05$ である、アルカリ電池。

- [7] 前記オキシ水酸化ニッケル中に含まれるNiと前記Mgと前記元素Mとの合計に占める前記Mgの含有量が、 $0.1\text{mol}\%$ 以上であり、前記合計に占める前記Mgと前記元素Mとの総含有量が、 $7\text{mol}\%$ 以下である、請求項6記載のアルカリ電池。
- [8] 前記正極合剤中に含まれる前記電解二酸化マンガンの含有量が、 $20\sim 90\text{wt}\%$ であり、前記合計に占める前記オキシ水酸化ニッケルの含有量が、 $10\sim 80\text{wt}\%$ である、請求項6記載のアルカリ電池。
- [9] 前記正極合剤が、さらに、黒鉛導電剤を含み、前記正極合剤中に含まれる前記電解二酸化マンガンの含有量が、 $3\sim 10\text{wt}\%$ である、請求項6記載のアルカリ電池。
- [10] 前記正極合剤が、さらに、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の希土類酸化物を含み、前記正極合剤中に含まれる前記電解二酸化マンガンの含有量が、 $0.1\sim 2\text{wt}\%$ である、請求項9記載のアルカリ電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M4/52, 4/06, 4/62, 6/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M4/52, 4/06, 4/62, 6/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-123747 A (Sony Corp.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claim 1; Par. Nos. [0034], [0039], [0044], [0055] & US 2005/8936 A1 & EP 1445812 A1 & WO 2003/034520 A1	1-10
Y	JP 2003-242990 A (FDK Corp.), 29 August, 2003 (29.08.03), Claim 3; Par. Nos. [0020], [0049] (Family: none)	1-10
Y	JP 2002-110154 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 April, 2002 (12.04.02), Par. No. [0004] & US 2002/24041 A1 & EP 1172869 A2	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 September, 2005 (15.09.05)Date of mailing of the international search report
04 October, 2005 (04.10.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011020

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-234107 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 August, 2003 (22.08.03), Claim 2; Par. No. [0009] & US 2005/19658 A1 & EP 1473788 A1 & WO 2003/067689 A1	1-10
Y	JP 2003-257423 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 12 September, 2003 (12.09.03), Claim 4 (Family: none)	5,10
Y	JP 2002-289187 A (Sony Corp.), 04 October, 2002 (04.10.02), Claims 8, 10 (Family: none)	5,10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ H01M4/52, 4/06, 4/62, 6/08											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ H01M4/52, 4/06, 4/62, 6/08											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
Y	JP 2003-123747 A(ソニー株式会社) 2003.04.25, 【請求項1】, 【0034】, 【0039】, 【0044】, 【0055】 &US 2005/8936 A1&EP 1445812 A1&WO 2003/034520 A1	1-10									
Y	JP 2003-242990 A(エフ・ディー・ケイ株式会社) 2003.08.29, 【請求項3】, 【0020】, 【0049】 (ファミリーなし)	1-10									
Y	JP 2002-110154 A(松下電器産業株式会社)	1-10									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 □頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献											
国際調査を完了した日 15.09.2005		国際調査報告の発送日 04.10.2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 9351								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	2002. 04. 12, 【0004】 &US 2002/24041 A1&EP 1172869 A2	
Y	JP 2003-234107 A(松下電器産業株式会社) 2003. 08. 22, 【請求項 2】 , 【0009】 &US 2005/19658 A1&EP 1473788 A1&WO 2003/067689 A1	1 - 1 0
Y	JP 2003-257423 A(東芝電池株式会社) 2003. 09. 12, 【請求項 4】 (ファミリーなし)	5, 1 0
Y	JP 2002-289187 A(ソニー株式会社) 2002. 10. 04, 【請求項 8】 , 【請求項 1 0】 (ファミリーなし)	5, 1 0